

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-260348  
(43)Date of publication of application : 24.09.1999

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-073240

(71)Applicant : HITACHI MAXELL LTD

(22)Date of filing : 06.03.1998

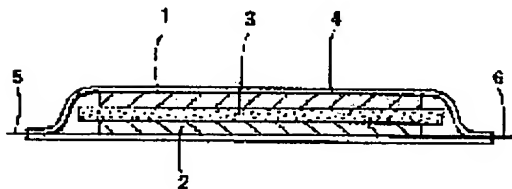
(72)Inventor : KAWAI TETSUO  
NISHIHAMA HIDEKI  
HIGAKI KATSUHIRO  
KUZE SADAMU  
SUGIYAMA HIROSHI  
YOKOYAMA AKIMICHI

### (54) POLYMER ELECTROLYTE BATTERY

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte battery with high electrolyte leakage resistance, even in high temperature storage.

SOLUTION: In a polymer electrolyte battery having a sheet-like positive electrode 1, a sheet-like negative electrode 2, and a sheet-like polymer electrolyte layer 3, containing at least an active material and an electrolyte in the positive electrode 1 and the negative electrode 2 are contained, a gelled polymer electrolyte having practically three dimensional structure is used as the electrolyte within at least one electrode of the positive electrode 1 and the negative electrode 2. By making the gelled polymer electrolyte in the form of a three dimensional structure, the heat resistance of the polymer is increased, the liberation of an electrolyte solution from the polymer electrolyte is retarded, the electrolyte leakage due to the liberated electrolyte solution is suppressed, and the polymer electrolyte battery with high electrolyte leakage resistance can be obtained.



#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**BEST AVAILABLE COPY**

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**This Page Blank (uspto)**

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 2 6 0 3 4 8

(43) 公開日 平成11年(1999)9月24日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/02  
10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 4/02 B  
10/40 B

審査請求 未請求 請求項の数 2

F D

(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-73240

(22) 出願日 平成10年(1998)3月6日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社  
大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 川合 徹夫

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 西濱 秀樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 檜垣 勝弘

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 三輪 鐵雄

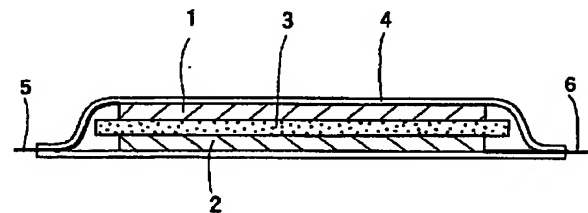
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー電解質電池

(57) 【要約】

【課題】 高温貯蔵においても耐漏液性の優れたポリマ  
ー電解質電池を提供する。

【解決手段】 シート状の正極、シート状の負極および  
シート状のポリマー電解質層を有し、上記正極および負  
極が少なくとも活物質と電解質を含んで構成されるポリ  
マー電解質電池において、上記正極または負極の少なく  
とも一方の電極内の電解質を実質的に三次元構造のゲル  
状ポリマー電解質にする。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項 1】** シート状の正極、シート状の負極およびシート状のポリマー電解質層を有し、上記正極および負極が少なくとも活物質と電解質を含んで構成されるポリマー電解質電池において、上記正極または負極の少なくとも一方の電極内の電解質を実質的に三次元構造のゲル状ポリマー電解質にしたことを特徴とするポリマー電解質電池。

**【請求項 2】** ポリマー電解質層が三次元構造のゲル状ポリマー電解質層である請求項 1 記載のポリマー電解質電池。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【発明の属する技術分野】** 本発明は、ポリマー電解質電池に関し、さらに詳しくは、特に携帯用機器、電気自動車、ロードレベリングなどに使用するのに適したポリマー電解質電池に関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** シート状の電解質を用いることにより、A4版、B5版などの大面積でしかも薄形の電池の作製が可能になり、各種薄形製品への適用が可能になって、電池の使用範囲が大きく広がっている。特にポリマー電解質を用いた電池は、耐漏液性を含めた安全性、貯蔵性が優れており、しかも薄く、フレキシブルなため、機器の形状に合わせた電池を設計できるという、今までの電池にない特徴を持っている。

**【0003】** このポリマー電解質電池は、通常、アルミニウムフィルムを芯材にしたラミネートフィルムを外装体に用い、薄いシート状の電極とシート状のポリマー電解質層とを組み合わせ、薄形電池に仕上げられる。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** このポリマー電解質電池は、電解液をゲル状ポリマーに担持させてゲル状ポリマー電解質にしている関係で、正極、負極などの電極やポリマー電解質層が実質的に遊離の液を含まない固体であり、漏液の心配がないという特徴を持っている。しかし、従来の電極のゲル状ポリマー電解質のポリマーにはポリフッ化ビニリデンや塩化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体などの熱可塑性ポリマーが用いられていたため、高温にさらされた場合にゲル状ポリマーが軟化し電解液がゲル状ポリマーから遊離し、漏液を引き起こすという問題があった。

**【0005】** 従って、本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、高温下で電極内のポリマー電解質から電解液が遊離するのを防止するとともに、該遊離電解液に基づき漏液が発生するのを防止して、耐漏液性の優れたポリマー電解質電池を提供することを目的とする。

**【0006】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は、正極や負極などの電極内における電解質を実質的に三次元構造のゲル

状ポリマー電解質にすることによって、上記課題を解決したものである。

**【0007】** すなわち、電解質を三次元構造のゲル状ポリマー電解質にすることとは、電解液を担持するポリマーをポリマー分子中に架橋構造を形成することにより三次元構造のゲル状ポリマーにすることを意味し、このゲル状ポリマーを三次元構造構造にすることによってポリマーの耐熱性が向上し、従って、高温にさらされた場合でも、ポリマー電解質からの電解液の遊離が抑制され、該遊離電解液に基づく漏液の発生が抑制されて、耐漏液性の優れたポリマー電解質電池が得られるようになる。

**【0008】**

**【発明の実施の形態】** 電極内の電解質を実質的に三次元構造のゲル状ポリマー電解質にするには、たとえば、2-エトキシエチルアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレートおよびエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレートからなる3成分系モノマーをその重合開始剤、活物質、電解液、必要に応じて電導助剤やバインダなどと混合してペースト状の合剤を調製し、その合剤を集電体となる金属箔に塗布し、加熱して、上記3成分系モノマーを重合させるとともに全体をゲル化させるか、または従来と同様に電極を作製した後、それに上記3成分系モノマー、その重合開始剤、電解液を含む液を含浸させ、電極の空隙に上記モノマーなどを含む液を満たした後、加熱して上記モノマーを重合させることによって電極内の電解質を実質的に三次元構造のゲル状ポリマー電解質にすることが行われる。上記モノマーの重合に際しては、加熱が一般的であるが、ウレタンアクリレート系紫外線硬化樹脂を主成分とするモノマーとの混合物である光硬化性樹脂を用いて、UV法（紫外線照射法）、EB法（電子線照射法）なども採用することができる。なお、従来と同様の電極作製とは、活物質、溶媒または電解液、バインダ、必要に応じて電導助剤を混合してペースト状の合剤を調製し、その合剤を支持体となる金属箔に塗布し、加熱して溶媒を除去するかまたは全体をゲル化させることによって電極を作製することを意味している。

**【0009】**

**【実施例】** つぎに、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。

**【0010】 実施例 1**

この実施例 1 では従来と同様に電極作製を行った後、該電極に三次元構造化可能なモノマーを含む液を含浸させ、加熱してモノマーを重合させて三次元構造化させる場合の例を示す。

**【0011】 正極の作製:** 正極活物質である  $\text{LiCoO}_2$  50 重量部、電導助剤であるアセチレンブラック 10 重量部、バインダであるポリフッ化ビニリデン 10 重量

部を均一になるように混合し、さらにN-メチルピロリドン80重量部を加えて混合してペースト状の正極合剤を調製した。上記のように調製したペースト状の正極合剤を集電体となるアルミニウム箔の一方の面に塗布し、加熱して溶媒のN-メチルピロリドンを除去することによりアルミニウム箔上に多孔性の正極合剤層を形成した。

【0012】また、2-エトキシエチルアクリレート50重量部、トリエチレングリコールジメタクリレート13重量部、エチレングリコールエチルカーボネートメタクリレート33重量部、重合開始剤である過酸化ベンゾイル5重量部および電解液580重量部を混合して、3成分系モノマー含有液を調製し、このモノマー含有液を前記のようにバインダとしてポリフッ化ビニリデンを用いて作製した多孔性の正極合剤層に真空含浸させ、加熱してモノマーを重合させるとともに電解液などを含んだ状態でゲル化させることにより、シート状の正極を作製した。なお、上記電解液はエチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとの体積比1:1の混合溶媒にLiPF<sub>6</sub>を1.22モル/リットル溶解させたものである。

【0013】負極の作製：負極活物質である黒鉛40重量部とポリフッ化ビニリデン5重量部とN-メチルピロリドン55重量部を混合してペースト状の負極合剤を調製し、このペースト状の負極合剤を集電体となる銅箔の一方の面に塗布し、加熱してN-メチルピロリドンを除去することにより銅箔上に多孔性の負極合剤層を形成し、この多孔性の負極合剤層に前記正極で用いたものと同様の3成分系モノマー含有液を真空含浸させ、加熱してモノマーを重合させるとともに電解液などを含んだ状態でゲル化させることにより、シート状の負極を作製した。

【0014】ポリマー電解質層の作製：厚さ70μmのポリオレフィン系不織布に前記3成分系モノマー含有液を真空含浸させ、加熱してモノマーを重合させるとともに全体をゲル化させることにより、シート状のゲル状ポリマー電解質層を作製した。

【0015】このポリマー電解質層を上記正極と負極との間に配置し、圧着してユニットセルを構成した。ただし、上記正極と負極はそれぞれの合剤層がポリマー電解質層を介して対向するように配置した。また、上記ユニットセルを外装する外装体としてポリエステルフィルム-アルミニウムフィルム-変性ポリオレフィンフィルムからなる三層構造のラミネートフィルムを準備し、そのラミネートフィルムで上記ユニットセルを外装して、ポリマー電解質電池を作製した。

【0016】ここで、上記電池の概略構造を図1を参照しつつ説明すると、シート状の正極1とシート状の負極2との間にシート状のポリマー電解質層3が配置してユニットセルが構成され、そのユニットセルをラミネート

フィルムからなる外装体4で外装し、正極1および負極2から正極端子5および負極端子6を外装体4の外部に引き出して電池が構成されている。

#### 【0017】実施例2

この実施例2ではバインダとして三次元構造化可能なモノマーを用いて電極作製をする場合の例を示す。

【0018】正極の作製：LiCoO<sub>2</sub>50重量部、アセチレンブラック10重量部、2-エトキシエチルアクリレートとトリエチレングリコールジメタクリレートとエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレートとの3成分系モノマー混合物（上記モノマーの混合比は重量比で50:13:33）7重量部、過酸化ベンゾイル0.3重量部および前記実施例1と同様の電解液43重量部を混合して調製したペースト状の正極合剤をアルミニウム箔の一方の面に塗布し、加熱してモノマーを重合させるとともに全体をゲル化させてアルミニウム箔上にゲル状の正極合剤層を形成することにより、シート状の正極を作製した。

【0019】負極の作製：黒鉛40重量部、2-エトキシエチルアクリレートとトリエチレングリコールジメタクリレートとエチレングリコールエチルカーボネートメタクリレートとの3成分系モノマー混合物（モノマーの混合比は正極の場合と同じ）8重量部、過酸化ベンゾイル0.4重量部および前記実施例1と同様の電解液50重量部を混合してペースト状の負極合剤を調製し、このペースト状の負極合剤を銅箔の一方の面に塗布し、加熱してモノマーを重合させるとともに全体をゲル化させて銅箔上にゲル状の負極合剤層を形成することにより、シート状の負極を作製した。

【0020】ポリマー電解質層としては前記実施例1と同様のものを用い、このポリマー電解質層を実施例1と同様に上記正極と負極との間に配置し、圧着してユニットセルを構成し、該ユニットセルをポリエステルフィルム-アルミニウムフィルム-変性ポリオレフィンフィルムからなる三層構造のラミネートフィルムで実施例1と同様に外装してポリマー電解質電池を作製した。

#### 【0021】比較例1

正極の作製：LiCoO<sub>2</sub>50重量部、アセチレンブラック10重量部、ポリフッ化ビニリデン10重量部および実施例1と同様の電解液40重量部を混合して調製したペースト状の正極合剤をアルミニウム箔の片面に塗布し、加熱してゲル化させることによりアルミニウム箔上にゲル状の正極合剤層を形成して、シート状の正極を作製した。

【0022】負極の作製：黒鉛40重量部、ポリフッ化ビニリデン5重量部および実施例1と同様の電解液55重量部を混合して調製したペースト状の負極合剤を銅箔の一方の面に塗布し、加熱してゲル化させることにより銅箔上にゲル状の負極合剤層を形成して、シート状の負極を作製した。

【0023】上記正極と負極を用いた以外は、実施例1と同様にポリマー電解質電池を作製した。

【0024】上記実施例1～2および比較例1の電池を温度60℃、相対湿度90%の雰囲気中で20日間貯蔵し、漏液の有無を調べ、また、実施例1～2および比較例1の電池を上記と同条件下で20日間貯蔵した後、分解して、正極および負極のポリマー電解質からの液分離の有無を調べ、さらに実施例1～2および比較例1の電\*

\*池について負荷特性を調べた。その結果を表1に示す。  
上記負荷特性は4.2V、0.2Cの定電流定電圧(CCV法)で8時間充電し、2Cと0.2Cでそれぞれ2.75Vまで放電して容量を測定し、その2Cで放電したときの容量を0.2Cで放電したときの容量で除して比率で示したものである。

【0025】

【表1】

	漏 液	高温貯蔵での 液分離	負荷特性
実施例1	な し	な し	88%
実施例2	な し	な し	86%
比較例1	あ り	あ り	86%

【0026】表1に示す結果から明らかなように、実施例1～2は、耐漏液性が優れ、また負荷特性においても、従来品に相当する比較例1と同等またはそれ以上の特性を有していた。

【0027】上記実施例では1個のユニットセルを外装して電池に仕上げた場合について示したが、それに代えて複数個のユニットセルを積層したユニットセル積層体を外装して電池に仕上げてもよい。

【0028】なお、ポリマー電解質のゲル化に際しては、上記実施例で示した以外に、たとえば、ラジカル重合型の不飽和ポリエステル、または、ラジカル重合型のアクリル系エポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、アルキッドアクリレート、シリコンアクリレートなどの光硬化性樹脂を紫外線

あるいは電子線を用いてゲル化させるものであってもよい。

【0029】

【発明の効果】以上説明したように、本発明では、高温貯蔵においても耐漏液性の優れたポリマー電解質電池を提供することができた。

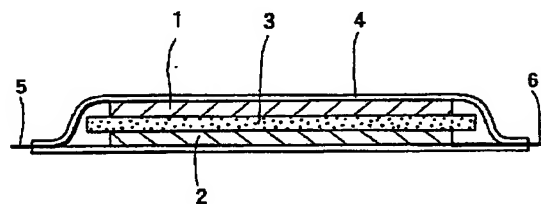
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係るポリマー電解質電池の一例を模式的に示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 3 ポリマー電解質層
- 4 外装体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 久世 定  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72)発明者 杉山 拓  
大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(5)

特開平 1 1 - 2 6 0 3 4 8

(72) 発明者 横山 映理  
大阪府茨木市丑寅一丁目 1 番 88 号 日立マ  
クセル株式会社内

**This Page Blank (uspto)**



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**